


ELECTROLESS GOLD PLATING LIQUID

Patent Number: JP6145997
Publication date: 1994-05-27
Inventor(s): KATO MASARU; others: 02
Applicant(s): KANTO CHEM CO INC
Requested Patent:  JP6145997
Application Number: JP19920349653 19921113
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/44
EC Classification:
Equivalents: JP3148428B2

Abstract

PURPOSE: To greatly improve a plating speed by using the electroless gold plating liquid which is specified in components consisting of chlorauric acid, sulfurous acid, etc.
CONSTITUTION: This plating liquid contains 0.001 to 0.10mol/l gold salt, 0.01 to 1.0mol/l Na sulfite, 0.01 to 1.0mol/l Na thiosulfate, 0.01 to 1.0mol/l Na phosphate, 0.001 to 1.0mol/l ascorbic acid or its Na salt and/or 6×10^{-7} to 3×10^{-1} mol/l as 2-mercaptobenzothiazole, 6-ethoxy-2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptobenzimidazole or 2-mercaptobenzoxazole and 0.0001 to 0.05mol/l alkylamine compd. Its pH of the liquid is preferably 6 to 8 and its operating temp. is 55 to 65 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3148428号
(P3148428)

(45) 発行日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(24) 登録日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl.⁷

C23C 18/44

識別記号

FI

C23C 18/44

請求項の数1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平4-349653	(73) 特許権者	591045677 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
(22) 出願日	平成4年11月13日 (1992.11.13)	(72) 発明者	加藤 勝 埼玉県草加市稻荷1-7-1 関東化学 株式会社中央研究所内
(65) 公開番号	特開平6-145997	(72) 発明者	矢澤 豊 埼玉県草加市稻荷1-7-1 関東化学 株式会社中央研究所内
(43) 公開日	平成6年5月27日 (1994.5.27)	(72) 発明者	星野 重孝 埼玉県草加市稻荷1-7-1 関東化学 株式会社中央研究所内
審査請求日	平成11年11月12日 (1999.11.12)	(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司 (外1名)
		審査官	木村 孔一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解金めっき液

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 金源としての塩化金 (III) 酸又はその塩もしくは亜硫酸又はチオ硫酸の金 (I) 錯塩、
(b) 亜硫酸及び/又はチオ硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、(c) アスコルビン酸又はその塩及び
(d) pH緩衝剤を組成成分として含有する水溶液よりなる無電解金めっき液において、(e) 2-メルカプトベンゾチアゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾールもしくはこれらの塩から選択された化合物と(f) アルキルアミン化合物、それらの硫酸塩及び塩酸塩から選択された化合物とを含有せしめることを特徴とする無電解金めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】 本発明は、金源として塩化金 (I) 酸又はその塩もしくは亜硫酸又はチオ硫酸の金 (I) 錯塩を用いた無電解金めっき液に関する。

【0002】

【背景技術】 無電解金めっき法は、その優れた機能特性から複雑な微細回路やリードのとりにくい孤立した部分等へのめっきが必要とされる電子工業分野において幅広く利用されている。従来、一般に使用されている無電解金めっき液としては、金 (I) イオンの錯化剤として毒性の強いシアン化合物を含んだものが用いられており、これを、高温、強アルカリ条件で使用するのが通例であった。そのため前述した如き用途に用いる場合には、回路のマスキングに用いたレジストが剥離するか、あるいは、アルカリによりセラミック基板素地が侵蝕される等の問題がおり、また、シアン化合物を含有

3

する無電解金めっき浴は非常に毒性が高く、取り扱いや保管上及び管理上の問題があり、さらに実作業環境の安全性や廃液処理の経済面についての問題が存在していた。

【0003】他方、シアン化合物を用いない金めっき液としては、代表的なものとして金源に塩化金(III)酸を用いた金めっき液が知られている(例えば、米国特許4142902、英国特許2114159参照)。この塩化金(III)酸塩を用いた金めっき液は、塩化金(III)酸塩と組成成分の亜硫酸又はチオ硫酸の塩とがそれらの金錯塩を形成するとされているもので、シアン化合物を用いないめっき液として実用化されている。

【0004】本発明者らは、先に、上記塩化金(III)酸を金源とする無電解金めっき液の改良として、還元成分としてアスコルビン酸を用いた金めっき液を提供した(特開平1-191782号公報参照)。この無電解金めっき液は、塩化金(III)酸又はその塩、亜硫酸又はチオ硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アスコルビン酸又はその塩を組成成分とするもので、低温度ならびに中性付近のpH条件で実用的なめっき速度が得られ、また、セラミック基板を侵すことがなく、マスキングしたレジストを剥離することもなしにプリント基板等の微細な回路やリードの金めっき液として使用し得るという優れたものである。

【0005】しかしながら、この無電解金めっき液についても使用中に微量の沈殿を生成したり、建浴後保存中に金微粒子の沈殿を生ずるなど、安定性の面で解決すべき課題が存在しており、満足し得るものではない。この場合に、亜硫酸金(I)錯塩又はチオ硫酸金(I)錯塩を金源とする金めっき浴や塩化金(III)酸塩と亜硫酸、チオ硫酸とから内部的に金錯体を形成せしめる金めっき浴の安定性が保たれない原因は、実証的には明らかにされていないが、以下のような理由が考えられる。

【0006】保存中あるいはめっき時の亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン等の酸化性成分の自然酸化、濃度減少により溶液内平衡が変化し金錯体が不安定化し、金活量が増加し浴分解しやすくなること、またアスコルビン酸の酸化活性を高める微量の金属イオンによる汚染により、これらを核として金微粒子の生成が起り、分解を促進することになることなどである。

【0007】

【発明の開示】本発明の目的は、中性付近のpH条件と比較的低い温度における穏やかな操作条件で高速度でめっきを行うことが可能であって、さらに安定性の点でも優れている無電解金めっき液を提供することにある。

【0008】本発明者らは、無電解金めっき液の安定性を確保しつつ、かつ、めっき速度を向上させることを目的として鋭意研究を行った結果、(a)金源としての塩化金(III)酸又はその塩もしくは亜硫酸又はチオ硫酸の金(I)錯塩、(b)亜硫酸及び/又はチオ硫酸のア

4

ルカリ金属塩又はアンモニウム塩、(c)アスコルビン酸又はその塩及び(d)pH緩衝剤を組成成分として含有する水溶液よりなる無電解金めっき液において、

(e)2-メルカプトベンゾチアゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾールもしくはこれらの塩から選択された化合物と(f)アルキルアミン化合物、それらの硫酸塩及び塩酸塩から選択された化合物とを添加することにより、上記の目的が達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいてなされたものである。

【0009】すなわち、本発明は、(a)金源としての塩化金(III)酸又はその塩もしくは亜硫酸又はチオ硫酸の金(I)錯塩、(b)亜硫酸及び/又はチオ硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、(c)アスコルビン酸又はその塩及び(d)pH緩衝剤を組成成分として含有する水溶液よりなる無電解金めっき液において、

(e)2-メルカプトベンゾチアゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾールもしくはこれらの塩から選択された化合物と(f)アルキルアミン化合物、それらの硫酸塩及び塩酸塩から選択された化合物とを提供するものである。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。

【0011】上記のアルキルアミン化合物及びその塩の具体的な化合物としては、エチレンジアミン、エチレンジアミン塩酸塩、エチレンジアミン硫酸塩、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンヘキサミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、エタノールアミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレントトラミン等を例示することができる。

【0012】本発明にかかる無電解金めっき液の好ましい態様は以下のように説明される。

【0013】金塩として0.001~0.10mol/リットル、亜硫酸ナトリウム0.01~1.0mol/リットル、チオ硫酸ナトリウム0.01~1.0mol/リットル、りん酸ナトリウム0.01~1.0mol/リットル、アスコルビン酸又はそのナトリウム塩0.001~1.0mol/リットル及び又は2-メルカプトベンゾチアゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール又は2-メルカプトベンゾオキサゾールとして $6 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-3}$ mol/リットル、アルキルアミン化合物0.0001~0.05mol/リットルを含有する。

【0014】本発明者らは、本発明にかかる無電解金めっき液組成と、得られるめっき速度とめっき液安定性との関係について種々検討したところ、以下の如き知見を得た。

50

【0015】(1) 金源とし用いられる塩化金(III)酸又はその塩もしくは亜硫酸又はチオ硫酸の金

(1) 錯塩の使用量については、0.001~0.1mol/リットルが好ましいが、特に好ましくは0.005~0.05mol/リットルである。0.01mol/リットル以下では実用的なめっき速度は得られず、また0.1mol/リットル以上では金の沈殿が生じやすくなり、また経済的にも不利である。

【0016】(2) 亜硫酸塩については例えばナトリウム塩として、0.01~1.0mol/リットルが好ましいが、特に好ましくは0.04~0.5mol/リットルである。0.01mol/リットル以下では液が不安定で分解しやすく、1.0mol/リットル以上ではめっき速度が著しく低下し、実用的に好ましくない。

【0017】(3) チオ硫酸塩については、例えばナトリウム塩として、0.01~1.0mol/リットルが好ましいが、特に好ましくは0.04~0.5mol/リットルである。0.01mol/リットル以下ではめっき液の安定性を欠き分解を生じ易く、また、1.0mol/リットル以上ではめっき反応に格別効果を示さない。

【0018】(4) pH緩衝剤としては、例えばりん酸水素ナトリウムにより調製された緩衝液が好適であり、その含有量は、0.01~1.0mol/リットルが好ましいが、特に好ましくは0.05~0.5mol/リットルである。0.01mol/リットル以下ではめっき面の粗雑化が生じ易い。また、1.0mol/リットル以上では、格別の効果は期待されない。

【0019】(5) アスコルビン酸については例えばナトリウム塩として、0.001~1.0mol/リットルが好ましいが、特に好ましくは0.01~0.5mol/リットルである。0.001mol/リットル以下ではめっき速度が遅く、また、1.0mol/リットル以上ではめっき液が不安定となり、分解を生じ易くなる。

【0020】(6) 2-メルカプトベンゾチアゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、又はその誘導体もしくはその塩については、 $6 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-3}$ mol/リットルが好ましいが、特に好ましくは $6 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5}$ mol/リットルである。 6×10^{-7} mol/リットル以下ではめっき液が不安定となり、分解を生じ易いので好ましくない。また、 3×10^{-3} mol/リットル以上ではめっき液の安定性は増大するが、めっき速度が遅くなり好ましくない。

無電解金めっき液(A)

塩化金(III)酸ナトリウム
亜硫酸ナトリウム
チオ硫酸ナトリウム

*【0021】(7) エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアルキルアミン化合物及びその無機塩類については、0.0001~0.05mol/リットルが好ましいが、特に好ましくは0.0003mol/リットル~0.03mol/リットルである。0.0001mol/リットルより少ないとめっき反応に特別の速度増大効果はなく、0.05mol/リットルより多いとめっき液中に金の沈殿が生成しやすくなり好ましくない。

10 【0022】(8) 使用時においてめっき液のpHは、めっき液成分が分解しない範囲内において硫酸又はカセイソーダ液により適時調整する。好ましいpH域は5~9、特にpH6~8の範囲である。

【0023】(9) めっき液の操作温度は50~80℃の範囲で選択できるが、好ましくは50~70℃、さらに好ましくは55~65℃である。このような低温度においてめっき可能であることは、被めっき対照物が温度に抵抗を有しない物体の場合、特に好都合であり、このことは、さらにエネルギーの節約、作業者の安全性の点からも従来の無電解金めっき液にない優れた利点をもたらす。

【0024】本発明に係る無電解金めっき液には、必要に応じて析出金皮膜の物性を制御する目的で、微量の金属イオン例えばタリウム、鉛、ビスマス等を添加することができる。その添加量は一般に金めっきの分野で従来用いられている濃度範囲の量である。

【0025】

【実施例】以下に、本発明の実施例を掲げ、本発明を具体的に説明する。

30 【0026】実施例1~4

下記の組成の無電解金めっき液(A)を調製し、後掲表1に示した各種濃度においてエチレンジアミンを含有せしめた各液を用い、めっき試片として、大きさ2cm×2cm、厚さ0.1mmの圧延ニッケル板に厚さ3μmのニッケル皮膜を、次に、厚さ3μmの金皮膜をそれぞれ通常の電気めっきにより施したものを試料として用い、浴負荷0.8dm²/L、温度60℃、攪拌条件で6時間めっきを行った。比較例1としてエチレンジアミンを添加しない場合について、更に比較例2としてA液から2-メルカプトベンゾチアゾールを除いてエチレンジアミン300mg/Lを添加した場合について前記と同じ条件の下でめっきを行った。

【0027】また、これらの各種濃度でエチレンジアミンを添加しためっき液と比較例1、2において得られたものについて室温の保存における安定性を調べた。

【0028】

金として 2g/L
10g/L
20g/L

7	
L-アスコルビン酸ナトリウム	40 g/L
りん酸水素二ナトリウム	9 g/L
りん酸二水素一ナトリウム	3 g/L
2-メルカプトベンゾチアゾール	1 ppm
pH	7.0

8

【0029】上記の各例においてめっきを行った結果は後掲図1に示されているが、エチレンジアミンを添加して行った実施例1～4の場合は、いずれもエチレンジアミン無添加の場合の比較例1に比して著しく速度が増大していることがわかる。また、速度の増大はエチレンジアミンの添加濃度に依存していること及び300mg以上のエチレンジアミンの添加では速度の増大の程度は、次第におとろえる傾向にあることが確認された。更に、めっき速度が大になるほど金の消費にともない析出速度が低下してくる傾向が認められるが、実施例3、4では6時間で10μm以上の厚めっきが可能であった。なお、析出物はいずれの実施例においても明黄色半光沢の均一な外観を呈し、良好な析出状態が認められた。

【0030】更に、実施例1～4では6時間のめっき中に金沈殿物の生成を認めず安定性も良好であるのに対し、2-メルカプトベンゾチアゾールを添加せずにエチレンジアミン300mg/Lを添加した比較例2では速*

*度の増大効果は実施例と同様に認められたが、めっき浴は不安定であり約30分頃から金の沈殿物が生成し、1時間以上のめっきを行うことは困難であった。

【0031】室温における保存について調べた結果は後掲表1に示されているとおりである。エチレンジアミン無添加の場合の比較例1と比べ、エチレンジアミンの添加量が増加するに従い安定性は低下する傾向が認められたが、最低1週間は、安定であることが認められた。なお、2-メルカプトベンゾチアゾールを添加しない比較例2の場合は、わずか6時間で金沈殿が生成した。

【0032】これらの実施例からみて本発明に係る無電解金めっき液が、めっき速度が増大する効果とともにめっき時及び保存時の安定性の点においても優れた効果を示すことが認められる。

【0033】

【表1】

表 1

		エチレンジアミン添加量	液状態
実施例	1	60mg/リットル	20日目に金沈殿生成
	2	150mg/リットル	10日目に金沈殿生成
	3	300mg/リットル	8日目に金沈殿生成
	4	600mg/リットル	8日目に金沈殿生成
比較例	1	エチレンジアミン無添加	20日目に金沈殿生成
	2	エチレンジアミン300mg/L 2-メルカプトベンゾチアゾール無添加	6時間で金沈殿生成

【0034】実施例5～10

前記の実施例1～4において記載した無電解金めっき液(A)に表2に示したとおりの各種アルキルアミン類0.01mol/リットルの添加によるめっき浴を用い、めっき速度を調べた。めっきの方法は、めっき試片として実施例1～4と同様のものを用い、浴負荷0.8dm²/L、温度60℃、攪拌条件で1時間めっきを行った。

【0035】結果は表2に示されるとおりであるが、各アルキルアミンを添加した場合は、いずれもアルキルアミン無添加の比較例3の場合に比べめっき速度の増大が

認められた。また、析出物はいずれの実施例の場合にも明黄色半光沢の均一な外観を呈し、良好な析出状態が示された。更に、めっき操作中においていずれの実施例の場合も浴中に金沈殿の生成は認められなかった。

【0036】これらの実施例の結果からみて、本発明のめっき液は安定性に優れた、かつ、適切なめっき速度を有する浴として有効に利用し得るものであることが認められる。

【0037】

【表2】

表 2

		添加したアルキルアミン	めっき膜厚 ($\mu\text{m/hr}$)	浴状態
実施例	5	ジエチルアミン	1.5	変化なし
	6	ジエチレントリアミン	3.3	変化なし
	7	トリエチレンテトラミン	3.2	変化なし
	8	1,3-プロパンジアミン	2.3	変化なし
	9	ヘキサメチレンテトラミン	1.5	変化なし
	10	トリエタノールアミン	1.4	変化なし
比較例 3		アルキルアミン無添加	0.75	変化なし

【0038】実施例 11

下記に示す組成の無電解金めっき液 (B) を調製し、このめっき液を用い、めっき試片として大きさ $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 、厚さ 0.1 mm の圧延ニッケル板に厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル皮膜を、次に厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ の金皮膜をそれぞれ通常の電気めっきにより施したものを用い、温度 60°C 、*

* 攪拌条件で 2 時間めっきを行った。

【0039】めっき液の浴負荷を 0.8 、 1.6 、 3 、 2 、 $6.4\text{ dm}^2/\text{リットル}$ と変化させて、浴負荷を大きくしたときの速度増大効果を調べた。

【0040】

無電解金めっき液 (B)

塩化金 (III) 酸ナトリウム	金として 2 g/L
亜硫酸ナトリウム	12 g/L
チオ硫酸ナトリウム	24 g/L
L-アスコルビン酸ナトリウム	40 g/L
りん酸水素二ナトリウム	7 g/L
りん酸二水素一ナトリウム	3 g/L
2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム	2 ppm
エチレンジアミン硫酸塩	800 mg/L
pH	7.0

【0041】各浴負荷の 1 時間時のめっき速度はそれぞれ $0.8\text{ dm}^2/\text{リットル}$ で $2.7\text{ }\mu\text{m/hr}$ 、 $1.6\text{ dm}^2/\text{リットル}$ で $2.1\text{ }\mu\text{m/hr}$ 、 $3.2\text{ dm}^2/\text{リットル}$ で $2.1\text{ }\mu\text{m/hr}$ 、 $6.4\text{ dm}^2/\text{リットル}$ で $1.8\text{ }\mu\text{m/hr}$ であった。なお、析出物はいずれの実施例の場合においても明黄色半光沢の均一な外観を呈し良好な析出状態であることが認められた。浴負荷の増加にともないめっき速度が低下する傾向が認められたが、 $6.4\text{ dm}^2/\text{リットル}$ の浴負荷条件においても、なお、エチレンジアミンのめっき速度増大効果が認められ、短時間において、大量の対象物に対するめっき処理を行うことが可能であった。

【0042】これらの実施例からみて本発明に係る無電解金めっき液は高浴負荷条件でも高速めっきが可能である*

※り、短時間における大量の対象物に対するめっき処理が可能であり、作業効率の向上に著しい利点をもたらすものであることが判る。

【0043】実施例 12

下記の組成の無電解金めっき液 (C) を調製し、室温で保存した場合の安定性とめっき速度、めっき時の安定性を調べた。めっき方法は実施例 1～4 に記載した条件と同様である。比較例として下記組成 (C) よりエチレンジアミンのみを除いた場合 (比較例 4)、2-メルカプトベンズイミダゾールのみを除いた場合 (比較例 5)、両者を除いた場合 (比較例 6) についても上記と同様の安定性及びめっき速度を調べた。その結果は表 3 に示されている。

【0044】

無電解金めっき液 (C)

塩化金 (III) 酸ナトリウム	金として 2 g/L
亜硫酸ナトリウム	10 g/L
チオ硫酸ナトリウム	20 g/L

11		12
L-アスコルビン酸ナトリウム	40 g/L	
りん酸水素二ナトリウム	9 g/L	
りん酸二水素一ナトリウム	3 g/L	
2-メルカプトベンズイミダゾール	100 ppm	
エチレンジアミン	0.3 g/L	
pH	7.2	

【0045】

* * 【表3】

表 3

	浴 組 成	めっき膜厚 ($\mu\text{m}/3\text{hr}$)	めっき時 浴状態	室温放置時 浴状態
実施例12	(C)	4.9	6時間 沈殿生成せず	8日目に金 沈殿生成
比較例4	エチレンジアミン 無添加	2.0	6時間 沈殿生成せず	14日目に金 沈殿生成
比較例5	2-メルカプト ベンズイミダゾ ール無添加	3.8	1時間で 金沈殿生成	6時間で金 沈殿生成
比較例6	エチレンジアミン 及び2-メルカプ トベンズイミダゾ ール無添加	2.1	3時間で 金沈殿生成	2日目に金 沈殿生成

【0046】表3に見られるように、実施例浴組成(C)を用いた場合には、比較例4～6の場合に比べてめっき速度が速く、まためっき時の安定性及び室温保存時の安定性も良好であった。エチレンジアミンを添加していない比較例4では安定性の点では実施例より優れているがめっき速度は遅く、2-メルカプトベンズイミダゾールを添加していない比較例5では、めっき速度は増大するが、浴は不安定となり、めっき作業を持続することが困難であった。更にエチレンジアミンと2-メルカプトベンズイミダゾールの両方を添加しない比較例6の場合ではめっき速度は遅く、安定性の点でも不十分な結果が見られた。

【0047】実施例及び比較例4では明黄色半光沢の良好な析出外観が得られたが、比較例5では、金分解物が付着し表面状態は不良であり、比較例6では析出外観は赤味を帯びた黄色無光沢であった。

※40

無電解金めっき液(D)

亜硫酸金(I)ナトリウム	金として	2 g/L
亜硫酸ナトリウム		15 g/L
チオ硫酸ナトリウム		30 g/L
L-アスコルビン酸ナトリウム		40 g/L
りん酸水素二ナトリウム		12 g/L
りん酸二水素ナトリウム		4 g/L
6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール		2.5 ppm
ジエチレントリアミン		0.25 g/L
pH		7.2

※【0048】かくして、本発明に係る無電解金めっき液は、そのめっき速度は著しく大であり、かつ、めっき時及び保存時の安定性の点でも極めて優れていることが認められた。

【0049】実施例13

30 下記の組成の無電解金めっき液(D)を調製した。この液を用いて、実施例1～4に記載した条件下で、めっきを行い、めっき速度及びめっき時の安定性を調べた。また、比較例として下記組成(D)よりジエチレントリアミンを除いた場合(比較例7)、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾールを除いた場合(比較例8)、両者を除いた場合(比較例9)についても同様にめっき速度と安定性を調べた。結果は表4に示されるとおりである。

【0050】

【0051】

* * 【表4】
表 4

	浴 組 成	めっき膜厚 ($\mu\text{m}/6\text{hr}$)	めっき時 浴状態
実施例14	(D)	4.8	6時間 金沈殿生成せず
比較例7	ジエチレントリアミン 無添加	2.3	6時間 金沈殿生成せず
比較例8	6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール無添加	4.5	3時間で 金沈殿生成
比較例9	ジエチレントリアミン 及び6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール無添加	3.0	3時間で 金沈殿生成

【0052】表4に見られるように、浴組成(D)を用いた場合(実施例)では比較例7～9の場合に比べてめっき速度が速く、まためっき時の安定性も良好であった。ジエチレントリアミンを添加していない比較例7では安定性は実施例と同様に良好であるがめっき速度は著しく遅くなり、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾールを添加していない比較例8では、めっき速度は増大するが浴は不安定となりめっき作業を持続することは困難であった。ジエチレントリアミンと6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾールの両方を添加しない比較例9の場合ではめっき速度は遅く、浴の安定性も不十分であった。なお、析出物外観は比較例7では赤味を帯びた黄色無光沢であり、比較例8、9では金分解物が付着し表面状態は不良であったのに対し、実施例は明黄色の半光沢で、析出外観は最も良好であった。

【0053】このように本発明に係る無電解金めっき液は、めっき速度が大きくかつその安定性も極めて良好であることが判る。

【0054】実施例14～16

表5に示されている各種の組成のめっき液を調製しめっきを行った。比較例としてこれらの組成からアルキルアミン化合物を除いた各組成の液を調製し、同じめっきを行った。めっき方法は、めっき試料としては、実施例1～4に記載した試料を用い、温度60℃、攪拌条件で3時間浸漬処理により行った。

【0055】表5に見られるように、各実施例ともアルキルアミン化合物の添加によりめっき速度が著しく増大することが認められ、実施例14と16においては、金めっき析出物の結晶粒調整剤として知られているタリウム塩及び鉛塩をそれぞれ併用したが、アルキルアミンの添加によるめっき速度増大効果及びメルカプト化合物の添加による浴安定化効果に対する影響は認められなかった。

【0056】

【発明の効果】本発明にかかる無電解金めっき液は、従来用いられている無電解金めっき液で問題とされていためっき速度の点を改良し、めっき速度が著しく速く、かつ高浴負荷においてもめっき速度が低下しないという特性を有している。そのため、短時間で大量の対象物に対しめっき処理を行うことが可能であるという優れた利点を有する。また、めっき速度の持続性があることにより比較的短時間で厚めっきを行うことが可能である。

【0057】更に、建浴後の保存状態及び使用状態についても、浴中の沈殿物生成は見られず、安定状態で長期間の使用が可能であり、繰り返し使用することができ、従来の金めっき浴のように建浴後直ちに使用しなければならないという作業時間についての制約が解消されるという優れた利点を有する。

【0058】

【表5】

表 5

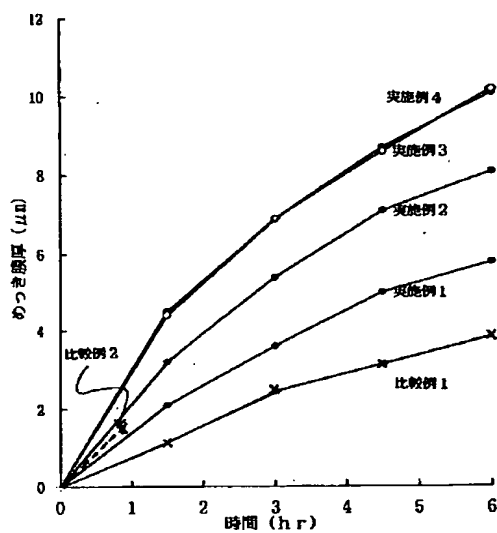
		実施例14	実施例15	実施例16
組成成分	塩化金(III)酸ナトリウム	2(金として)		2(金として)
	亜硫酸金(I)ナトリウム		2(金として)	
	亜硫酸ナトリウム	20	12.5	10
	チオ硫酸ナトリウム	20	25	20
	りん酸水素二ナトリウム	9	9	9
	りん酸二水素ナトリウム	3	3	3
	L-アスコルビン酸ナトリウム	40	40	40
	2-メルカプトベンゾチアゾール	1ppm		2ppm
	2-メルカプトベンゾオキサゾール		50ppm	
	エチレンジアミン硫酸塩	0.8		
	1,3-プロパンジアミン		0.37	
	トリエチレンテトラミン			0.3
	硫酸タリウム	200ppb		
	酢酸鉛			1ppm
pH		7.3	7.1	6.8
析出速度 ($\mu\text{m}/3\text{hr}$)		4.2	5.0	6.4
浴状態		金沈殿なし	金沈殿なし	金沈殿なし
《比較例》 アミン無添加時めっき速度($\mu\text{m}/3\text{hr}$)		2.1	2.0	2.5

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～4と比較例1、2により得られた結果を対比して示した図であり、縦軸に得られためっき膜

厚(μm)を、横軸にめっき時間(hr)が示されている。

【図1】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平6-145996 (J P, A)
 特開 平4-350172 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
 C23C 18/00 - 18/54